

Title	多重フォノン無輻射遷移の動力学(III. 局在中心と無輻射遷移,強結合電子・格子系の動的物性,科研費研究会報告)
Author(s)	萱沼, 洋輔
Citation	物性研究 (1982), 38(2): A26-A28
Issue Date	1982-05-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/90603
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

半導体やイオン結晶における光吸収、発光、無輻射遷移、光構造変化といった一連のプロセスで、多重フォノン過程はしばしば重要な役割を担っている。その取扱いにあたり、従来はフォノン系は常に熱平衡にあるとみなされ、従って理論的研究としても、統計的または静的な観点に立つものが主流であった。ところが、最近になって、実験・理論の両面から、多重フォノン過程の動力学的側面が改めて注目され始めた。いいかえれば、格子緩和時定数（～格子振動周期～ 10^{-14} sec）と同程度の超短時間内の物理現象が問題となって来た、ということである。

§ 1. 局在電子格子系での動力学的遷移

話を具体的に進めよう。バンドギャップ内に局在した3準位 — それぞれを $|g\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$ とする — を持つ不純物状態を考える。但し、特殊なケースとして、 $|g\rangle$ と $|2\rangle$ とは同一の状態であってもよい（2準位モデル）が、 $|1\rangle$ と $|2\rangle$ は異なる対称性を持つものとする。格子系との相互作用を仮定するとオ1図のような断熱ポテンシャルが書けるであろう。ここで基底状態 $|g\rangle$ から光により $|1\rangle$ へ叩き上げられた系のその後の運命を考える。通常考えられる道筋は、直ちに $|1\rangle$ の断熱ポテンシャルの底 R へ緩和し、そこから $|g\rangle$ へ光を発して落ちるか、または $|2\rangle$ へトンネル効果でしみ出してゆくか、という path であろう。ところがここに大きな抜け穴が存在する。それは $|1\rangle$ と $|2\rangle$ のポテンシャルの交点 X である。もし系の格子変位が緩和の途中で X 点を通過するならば、ここではポテンシャル障壁がないのだから、古典的確率で $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ の遷移が可能になり、系はホットなまま $|2\rangle$ へ乗り移ってしまうかも知れない。実際、このようなホットな遷移が結晶中で起っていることを示唆する実験事実もある。¹⁾

ここでの我々の目的は、このポテンシャル交差領域での電子格子系の動的振舞を明きらかにすることである。

この系を記述するハミルトニアンとしては、次のようなものも考えるのが自然であろう。（以下 $\hbar=1$ とする）

$$H = H_g |g\rangle\langle g| + H_1 |1\rangle\langle 1| + H_2 |2\rangle\langle 2| + H_{12} \{ |1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1| \}$$

ただし

$$H_g = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{k}}^{\dagger} - \alpha_{\mathbf{k}})(b_{\mathbf{k}} - \alpha_{\mathbf{k}}) \quad \dots (1)$$

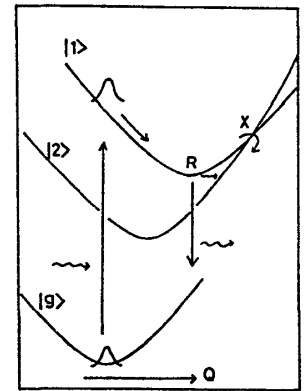
$$H_1 = \varepsilon_1 + \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} \quad \dots (2)$$

$$H_2 = \varepsilon_2 + \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{k}}^{\dagger} - \beta_{\mathbf{k}})(b_{\mathbf{k}} - \beta_{\mathbf{k}}) \quad \dots (3)$$

$$H_{12} = \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{k}}^{\dagger} + b_{\mathbf{k}}) \quad \dots (4)$$

$$H_{12} = \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{k}}^{\dagger} + b_{\mathbf{k}}) \quad \dots (5)$$

ここに、 $b_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ ($b_{\mathbf{k}}$) は結晶の基準モードフォノンの生成（消滅）演算子であり、相互作用としては、 $|1\rangle$ と $|g\rangle$ の間には対角的 ($\alpha_{\mathbf{k}}$) な相互作用のみを仮定し、 $|1\rangle$ と $|2\rangle$ の間には対角的 ($\beta_{\mathbf{k}}$) 及び、非対角的 ($\gamma_{\mathbf{k}}$) 相互作用の両方を仮定する。ここで、一次変換 $b_1 \propto \sum_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}$, $b_2 \propto \sum_{\mathbf{k}} \beta_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}$, $b_3 \propto \sum_{\mathbf{k}} (\gamma_{\mathbf{k}}/\omega_{\mathbf{k}}) b_{\mathbf{k}}$ により代表的なフォノン（相互作用モード）を定義すると、 b_1 , b_2 の2つは主に遷移に伴うエネルギーの収支を引き受けるモードであり、accepting mode と呼ばれる。これ



オ1図. 配位座標空間における3準位モデル。
Qはaccepting modeの座標。

に対し、 b_3 は直接遷移を引き起こすモードであり、*promoting mode* と呼ばれる。以下では、(1) のハミルトニアンをダイナミックスを直接調べることはせず、*accepting*, *promoting* 各モードの果たす役割を明確にするために、そのどちらか一方をC-数でおきかえたモデルを検討することにしよう。

§2. Landau-Zener の公式

まず H_{12} をフォノン変数によらない定数 J でおきかえる。更に、話を簡単にするため、絶対零度で時刻 $t=0$ において、理想的な白色光により $|g\rangle$ から $|e\rangle$ へ系を励起したとしよう。すると、オ1図のように、フォノンは配位座標空間で波束の形で励起されることになるが、この波束がポテンシャル交差点 X を通過する際の、 $|e\rangle$ から $|g\rangle$ への乗り移り確率 P_2 を求めることが問題となる。

Landau と Zener²⁾ は原子衝突の問題と関連して、50 年前にこの種の問題を扱い、簡単な公式を提唱している。即ち、2つの断熱ポテンシャル間の垂直距離が時々刻々一定の速度 v で変化してゆくと仮定して(この仮定は、格子系を力学変数ではなく、外部から自由に操作できるパラメタと考えたことにあたる) 乗り移り確率は $P_2 = 1 - \exp(-2\pi J^2/v)$ で与えられるというのである。

ところが実はこの Landau-Zener の公式は、格子系を力学変数として扱っても、きわめて一般的条件の下でそのまま成立することが示せるのである。波束が交差点を通過する際の Franck-Condon エネルギーの変化速度を v 、遷移の際のエネルギー揺動幅を D 、平均的なフォノンエネルギーを $\bar{\omega}$ とすると、L-Z 公式成立のための条件は、 $D \gg \bar{\omega}$ かつ $v \gg \bar{\omega} D$ で与えられる。我々のモデルでは、 $D^2 \sim \sum_k \beta_k^2 \omega_k^2$, $v \sim \sum_k \alpha_k \beta_k \omega_k^2$, $\bar{\omega} \sim \sum_k \omega_k \alpha_k^2 / \sum_k \alpha_k^2$ であるから、この条件は、関与する電子状態間の電子格子相互作用が強結合条件を満足していれば満たされることになる。或いは、オ1図で $|e\rangle$ から見て $|g\rangle$ 及び $|g\rangle$ の格子緩和エネルギーが十分大であればよい。

このことを証明するには、時刻 t において系が $|g\rangle$ に存在している確率 $P_2(t)$ を J^2 に関する擾動展開の形で求め、上の条件下でこれを評価して、各項が L-Z 公式の展開形と一致することを示せばよい。

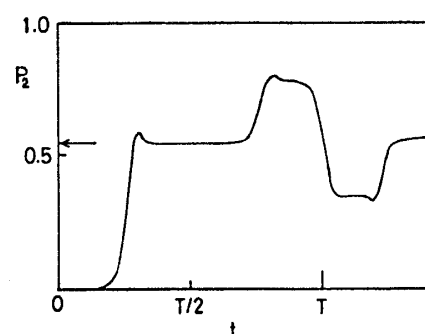
その詳細は他へ譲るとして、ここでは別の面からの証明を示しておく。(2), (3), (4) 式のフォノンを全て同一の、一つのフォノンでおきかえる。そのエネルギー、対応する結合定数をそれぞれ、 ω , α , β とする。H の固有値、固有状態の十分な数の組を数値的に求めるのは容易であるが、ハミルトニアンが時間発展の演算子でもあることを考慮すると、これは、任意の始状態からの系の時間発展が厳密に追跡できることを意味している。

フォノンを1モードにしたことで、格子緩和の性質は失われるが、交差領域での動力学を知る上で支障はない。オ2図は、このようにして求めた $P_2(t)$ の一例である。 $t \sim \pi/\omega$ での P_2

の値は、縦軸上に矢印で示した L-Z 公式からの予測値とびつたり一致している。

§3. promoting mode のダイナミックス

前節の結果から、*accepting mode* のダイナミックスは、交差点での遷移確率に関しては、エネルギー変化速度 v を通じてのみ表に現れることがわかった。そこで今度は、*promoting mode*



オ2図. $P_2(t)$ の数値解の例。 $T=2\pi/\omega$
 $J^2=5.0\omega^2$, $v=40\omega^2$, $D^2=40\omega^2$
 $(\alpha^2=20, \beta^2=20, \epsilon_1-\epsilon_2=20\omega)$

の方はフォノンとして — 但し 1 モード — dynamical に扱い, accepting mode の方は Zener モデルと同様の外部パラメータとして, 次の運動方程式で記述されるようなモデルを調べよう。

$$i \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{p^2}{2} + \frac{\omega^2 Q^2}{2} + \frac{1}{2} v t, & \sqrt{2\omega} \gamma Q \\ \sqrt{2\omega} \gamma Q, & \frac{p^2}{2} + \frac{\omega^2 Q^2}{2} - \frac{1}{2} v t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \quad \dots (6)$$

時刻 $t = -\infty$ で系が $|1\rangle$ 状態の零フォノン状態にあったとして, $t = +\infty$ で $|1\rangle$ に滞っている確率 $P_1(\infty)$ を求める。

断熱ポテンシャルは v とともに図 3 のように変化し, $|vt| < 4\delta^2/\omega$ で $Q=0$ の点が不安定化する。この不安定領域を通過するに要する時間と, 格子の振動周期との大小関係により, 2 つの極限, 即ち rapid passage limit ($|vt| \gg \delta^2$) と slow passage limit ($|vt| \ll \delta^2$) が定義できる。rapid passage limit では, フォノン波動関数は殆ど変形を受けることなく不安定領域を通過してしまう。

このことから, この極限では $P_1(\infty) \sim 1 - 2\pi\delta^2/|vt|$ と L-エ公式とよく似た形で与えられることがわかる。一方 slow passage limit では, 格子系は系の運動に断熱的に追従し, 半古典的には, 系の代表点は常に断熱ポテンシャルの極小点をたどることになる。 $v \rightarrow 0+$ の時は, 断熱摂動法により $P_1(\infty) \sim v/8\pi\delta^2$ で零に漸近することがわかる。ところが, $v \rightarrow 0-$ の極限では, $P_1(\infty)$ は再び 1 に漸近する。このことは, $v < 0$ のとき, $t = -\infty$ で系は断熱ポテンシャルの upper branch

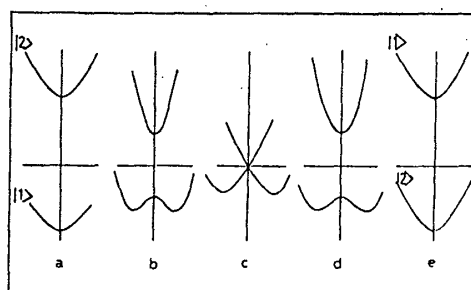


図 3. promoting mode 断熱ポテンシャルの形状変化。 $r_c = 4\delta^2/\omega$ として。

a. $vt < -r_c$ b. $-r_c < vt < 0$ c. $t = 0$
d. $0 < vt < r_c$ e. $r_c < vt$

の底に居るが (図 3 e), $t = 0$ でこの upper branch が cusp 型のカストロフィを示す (図 3 c) ことと関連がある。(6) 式を数値的に積分して求めた $P_1(\infty)$ の値の一例を図 4 に示す。

このように, promoting mode の効果も考慮すると, ポテンシャル交差系の動力学は, 一層多彩なひらがりを見せることになる。なお, 光構造変化などの固体内化学反応で, promoting mode が不安定化の引き金として重要な役割を果たしている, との指摘³⁾もあることを付言しておく。

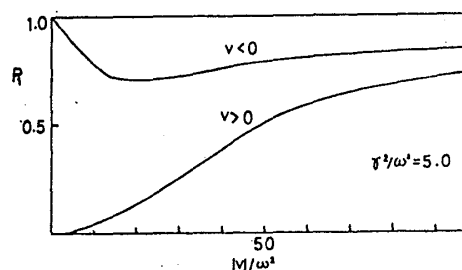


図 4. $P_1(\infty)$ の数値解の例。

§ 4 おわりに。

本稿では, 多重フォノン過程の動力学的研究の新しい流れについて, 筆者の行った極く一部の研究を紹介し得たに過ぎない。局在中心のみならず, 半導体におけるキャリア消滅, 欠陥生成反応等, なすべき課題は多い。これらについては, 例えば文献 4), 5) を参照されたい。

- 1) 那須・萱沼; 物理学会誌 35 ('80) 226. 2) C. Zener: Proc. R. Soc. A 137 ('32) 696. 3) Y. Toyozawa: J. Phys. Soc. Jpn. 44, ('78) 482 4) C. Henry and D. Lang: Phys. Rev. B15 ('75) 989.
5) H. Sumi: J. Phys. Soc. Jpn. 49 ('80) 1701